

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/059431 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **F17C 5/04**, 5/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/053405

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Dezember 2004 (10.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 605 91.6 19. Dezember 2003 (19.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
BR, CA, CO, DE, GB, JP, US): **MESSER GROUP GMBH**  
[DE/DE]; Otto-Volger-Str. 3c, 65843 Sulzbach (DE).

(71) Anmelder (nur für BR, CA, CO, GB, JP): **L'AIR LIQ-  
UIDE SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE ET  
CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET  
L'EXPLOITATION** [FR/FR]; 75, Quai d'Orsay, F-75321  
Paris (FR).

(71) Anmelder (nur für DE): **AIR LIQUIDE DE GMBH**  
[DE/DE]; Füttingsweg 34, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

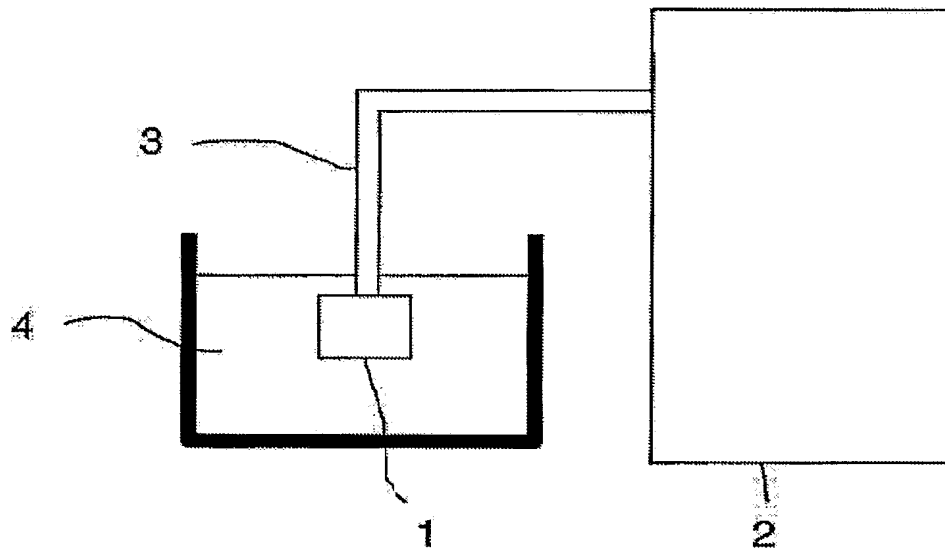
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MICHEL, Friedel**  
[DE/DE]; Mommsenstr. 14, 40699 Erkrath (DE).  
**KLEBE, Ulrich** [DE/DE]; Am Vorstgraben 68, 47647  
Kerken/Aldekerk (DE).

(74) Anwälte: **MÜNZEL, Joachim** usw.; Messer Group  
GmbH Patentabteilung, Otto-Volger-Str. 3c, 65843  
Sulzbach (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR FILLING COMPRESSED-GAS CONTAINERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GASBEFÜLLUNG VON DRUCKGASBEHÄLTERN



(57) Abstract: The invention relates to a method for filling a compressed-gas container, in particular a compressed-gas container in an airbag system, with a gas mixture, or for producing a gas mixture in a compressed gas container. According to said method, a gas mixture or at least one gaseous component of the gas mixture is introduced into a cooled compressed-gas container in the form of a gas or liquid-cooled gas.

(57) Zusammenfassung: Bei dem Verfahren zum Befüllen eines Druckgasbehälters, insbesondere eines Druckgasbehälters in einem Airbag-System, mit einem Gasgemisch oder zur Herstellung eines Gasgemisches in einem Druckgasbehälter wird ein Gasgemisch als Gas oder kälteverflüssigtes Gas oder mindestens eine Gaskomponente des Gasgemisches als Gas oder kälteverflüssigtes Gas in einen gekühlten Druckgasbehälter eingebracht.

WO 2005/059431 A1



(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## **Verfahren zur Gasbefüllung von Druckgasbehältern**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gasbefüllung von Druckgasbehältern, insbesondere in Airbag-Systemen, mit einem Gasgemisch.

5

Bei Airbags in Fahrzeugen kommen verstärkt neue Gasgeneratoren zum Einsatz, die den Luftsack bei einem Unfall in wenigen Millisekunden aufblasen. Zur Zeit werden drei Typen von Gasgeneratoren eingesetzt:

- Chemische Generatoren, bei denen das Gas durch die Reaktion eines chemischen Feststoffes mit der Umgebungsluft erzeugt wird;
- So genannte Hybridgeneratoren, die aus einer Kombination von Festbrennstoff und Druckgaspäckung bestehen und
- reine Gasgeneratoren mit einem Hochdruck-Gasspeichersystem bei Drücken bis zu 700 Bar bei 15 ° C.

15

Die Gasgeneratoren, die mit verschiedenen Gasen gefüllt sind, werfen bei der Herstellung enorme technische Probleme auf, sowohl bei deren Herstellung als auch bei der Befüllung mit Drücken bis zu 1000 Bar. Diese Drücke werden insbesondere bei schneller Befüllung auf Grund der Kompressionswärme erforderlich, um die genau vorgegebenen Gasmassen einzufüllen. Diese sind für die spätere Aufblascharakteristik des Airbags von entscheidender Bedeutung.

Als Gase kommen z.B. zum Einsatz Argon, Sauerstoff, Stickstoff, Distickstoffmonoxid (Lachgas), sowohl als Reinstgase als auch als Gasgemische aus diesen Komponenten.

Bei gasgefüllten Gasgeneratoren wird gefordert:

1. Fülldrucke bis 1000 bar ( P(T)) für höhere Speicherdichte bzw. kompaktere Baumaße
2. Genaue und Exakte Füllmengenbestimmung bei hohen Drücken
3. Schnelle Befüllung, da diese die Taktzeiten bestimmt
4. Der Vorgang muß in hohem Maße reproduzierbar sein

30

Um die sehr hohen Drücke zu erzeugen sind sehr teure und aufwendige Kolben- oder Membranverdichter erforderlich. Dies führt zu hohen Invest-Kosten, hohen Betriebs- und Wartungskosten. Zusätzlich wird eine für diese Drücke entsprechend aufwendige und teure nachgeschaltete Gasversorgung erforderlich.

5

Mit zunehmenden Drücken steigt auf Grund der Kompressionswärme und der ungleichen Temperaturverteilung im Druckbehälter die Ungenauigkeit der exakten Füllmengenbestimmung, die aber für die spätere definierte Funktionsweise des Generators zwingend erforderlich ist.

10

Mit zunehmenden Drücken wird es technisch schwieriger und aufwendiger schnelle Füllzeiten zu erreichen. Es besteht der direkte Zusammenhang zwischen Füllzeit und der Erwärmung während des Füllvorgangs. D.h. je schneller gefüllt wird um so mehr steigt die Gastemperatur. Dies hat zur Folge, dass der Fülldruck noch weiter erhöht werden muß um bei 15 °C oder einer anderen definierten Temperatur die exakte Menge Gas einzufüllen.

15

Die Reproduzierbarkeit wird aus den genannten Gründen schwieriger, oder bedeutet aufwendige QS-Maßnahmen, wie z.B. das Wiegen der gefüllten Behälter zur exakten Füllmengenbestimmung. Gleichzeitig ist eine stark steigende Ausschussrate bei höheren Drücken zu erwarten. Dies wiederum führt zu geringerer Wirtschaftlichkeit des ganzen Prozesses und damit zu höheren Herstellkosten.

20

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein alternatives Verfahren für die Hochdruck-Gasbefüllung von Druckgefäßen, insbesondere von Airbag-Gasgeneratoren, mit einem Gasgemisch zu schaffen.

25

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

30

Das Verfahren zum Befüllen eines Druckgasbehälters, insbesondere eines Druckgefäßes in einem Airbag-System, mit einem Gasgemisch ist gekennzeichnet durch die Befüllung des Druckgasbehälters bei einer Temperatur, bei der mindestens eine Gaskomponente des Gasgemisches oder herzustellenden Gasgemisches in dem Druckgasbehälter kondensiert oder als flüssige Phase in den Druckgasbehälter

35

gelangt. Das abgefüllte oder in dem Druckgasbehälter herzustellende Gasgemisch dient vorteilhaft zur Herstellung einer Druckgasquelle, insbesondere zur Befüllung eines Druckgasbehälters mit einem Gasgemisch unter Hochdruck (Drücke im Druckgasbehälter z.B. über 50 bar absolut, vorzugsweise über 100 bar, besonders bevorzugt über 200 bar, insbesondere über 250 bar. Das Verfahren ist gekennzeichnet durch die Abfüllung der gleichzeitigen oder nacheinander erfolgenden Abfüllung der Gaskomponenten eines Gasgemisches in gasförmiger oder flüssiger Phase in einen gekühlten Druckgasbehälter, der eine Temperatur aufweist, die der Siedetemperatur einer Gaskomponente oder einer Temperatur unter dieser Siedetemperatur entspricht (als die Kälte bezeichnet), Verschließen des Druckgasbehälters in der Kälte. Die Herstellung des Druckes, insbesondere eines Hochdruckes, im befüllten und verschlossenen Druckgasbehälter erfolgt in der Regel durch Erwärmung.

Bei dem Verfahren werden Druckgasbehälter mit einem Gasgemisch (bezogen auf Raumtemperatur und Normaldruck) befüllt, beispielsweise durch Befüllen des Druckgasbehälters mit einem abgekühlten gasförmigen Gasgemisch, Befüllen des Druckgasbehälters mit einem abgekühlten flüssigen (z.B. kälteverflüssigten) Gasgemisch oder Befüllen des Druckgasbehälters mit mindestens einem abgekühlten gasförmigen Gas oder Gasgemisch und mindestens einem abgekühlten flüssigen oder Gasgemisch.

Der Druckgasbehälter entspricht beispielsweise einem Druckgefäß in üblichen Gasgeneratoren für Airbag-Systeme. Druckgasbehälter sind ferner Druckgasflaschen, Druckdosen, Druckpatronen, Kleinstdruckgasflaschen.

Der Druckgasbehälter ist z.B. ein Druckgefäß, das ein Teil eines Gasgenerators eines Airbag-Systems ist. Das Druckgefäß ist beispielsweise auch ein selbständiges Teil wie eine Druckpatrone, ein Kleinstdruckgasbehälter oder kleinerer Druckgasbehälter. Das Druckgefäß ist vorzugsweise ein kryotaugliches Druckgasgefäß, das den durch die tiefkalte Befüllung ausgelösten, abrupten, lokalen Temperaturänderungen zwischen der Umgebungstemperatur und der Fülltemperatur, beispielsweise bis  $-250^{\circ}\text{C}$ , standhält und das eingefüllte Gas nach der Temperaturerhöhung bei den resultierenden Speicherdrücken sicher umschließt. Geeignete Werkstoffe für die Druckgefäße sind z.B. die standardisierten,

metastabilen austenitischen CrNi-Stähle, insbesondere die Typen 1.4301, 1.4307, 1.4306, 1.4541.

Bei dem Verfahren wird der Druckgasbehälter oder das Druckgefäß, z.B. eine zu  
5 befüllende Kammer in einem Gasgenerator eines Airbag-Systems, beispielsweise mit einer Druckgasquelle für das Füllgas (z.B. ein Gas, das eine Komponente eines herzustellenden Gasgemisches ist, oder ein gasförmiges Gasgemisch) verbunden. In der Regel erfolgt dies über eine Gasleitung. Die Druckgasquelle ist beispielsweise ein Druckgasbehälter, insbesondere eine Druckgasflasche, oder eine  
10 Hochdruckgasversorgung. Nach Verbindung der Füllkammer mit der Druckgasquelle werden die Wände des zu befüllenden Druckgasbehälters auf die Befülltemperatur abgekühlt. Die Befülltemperatur liegt in der Regel unter 0°C, vorzugsweise unter minus 50 °C und besonders bevorzugt unter minus 100 °C, insbesondere bei einer Temperatur unter minus 150 °C. Vorteilhaft ist eine Befüllung bei der Temperatur  
15 von kalteverflüssigtem Wasserstoff (-253 °C), kalteverflüssigtem Stickstoff (-196 °C), kalteverflüssigtem Sauerstoff (-183 °C), kalteverflüssigtem Argon (-186 °C) oder Trockeneis (-78,5 °C), je nach Art des Füllgases und des gewünschten, zu erzeugenden Fülldruckes. Die Kühlung des Druckgefäßes erfolgt bevorzugt bei einer konstanten Temperatur. Die Kühlung erfolgt z.B. mittels eines Kältebades oder  
20 Tauchbades mit einer Kühlflüssigkeit (z.B. tiefkalt verflüssigte Gase), eines Kühlblocks (z.B. gekühlter Metallblock), eines kalten Gases (z.B. Einsatz eines Gastunnels), kalten Feststoffteilchen (z.B. gekühlte Metallkugeln, Trockeneisteilchen), einem kalten Feststoff (z.B. Trockeneis) oder einer thermostatisierbaren Kühleinrichtung. Beispielsweise erfolgt die Kühlung in einem  
25 Tauchbad mit einem Kältemittel wie kalteverflüssigtem Stickstoff (LN2). Ein Kältebad mit einem tiefkalt verflüssigten Gas oder Trockeneis bietet den Vorteil der Kältekonstanz.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung eines kalteverflüssigten Gases (z. B. LN2)  
30 als Kältemittel in einem Kältebad:

- Am Siedepunkt ist die Temperatur nur vom Druck abhängig, also z. B. bei konstantem Umgebungsdruck exakt definiert.
- Durch den guten Wärmeübergang in der siedenden Flüssigkeit wird der Behälter schnell bis zur Innenoberfläche auf ebenfalls exakt die  
35 Siedetemperatur gebracht.



- Der Fülldruck zur Erzielung der erforderlichen Füllmenge wird gegenüber einem konventionellen Füllverfahren drastisch abgesenkt, z. B. auf 20 – 25%, d.h. um den Faktor 4 bis 5; für Gasgemische, die auch tiefersiedende Gaskomponenten enthalten (bezogen auf die Befüllungstemperatur) kann noch eine wesentlich stärkere Druckabsenkung erreicht werden, je nach Anteil der Komponenten.

Das zu speichernde Gas oder Gasgemisch gelangt vorteilhaft im tiefkalten, gasförmigen Zustand (z.B. durch Kühlung im Druckgefäß oder durch Kühlung vor dem Druckgefäß) in das Druckgefäß. Das Druckgefäß ist vor der Befüllung vorteilhaft evakuiert. Zur Befüllung wird eine Verbindung zwischen dem gekühlten Druckgefäß und der ungekühlten Druckgasquelle hergestellt ein bestimmter Druck eingestellt. Die Druckgasquelle (z.B. eine Druckgasquelle mit dem Gas oder Gasgemisch) weist in der Regel eine Temperatur im Bereich von 0 °C und 100 °C auf. Die Druckgasquelle hat z.B. Umgebungstemperatur, insbesondere Raumtemperatur (15 bis 30 °C). Bei der Befüllung des Druckgefäßes unterscheidet sich die Temperatur von Druckgefäß und Druckgasquelle vorzugsweise um mindestens 50 °C, besonders bevorzugt um mindestens 100 °C, insbesondere um mindestens 150 °C. Die Temperatur des Gases oder Gasgemisches in Druckgefäß und Druckgasquelle unterscheidet sich vorzugsweise um mindestens 50 °C, besonders bevorzugt um mindestens 100 °C, insbesondere um mindestens 150 °C.

Der eingestellte oder bestehende Druck, das ist der Druck im gekühlten Druckgefäß (primärer Fülldruck), liegt im allgemeinen im Bereich von über 1 bar bis 400 bar absolut, vorzugsweise im Bereich von 10 bar bis 300 bar absolut, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bar bis 150 bar absolut, insbesondere im Bereich von 70 bar bis 100 bar absolut.

Die Befülltemperatur (Kühltemperatur) des Druckgefäßes wird vorzugsweise so gewählt, dass die Befülltemperatur über dem Siedepunkt des eingefüllten Gases oder dem Siedepunkt der höchstsiedenden Gaskomponente des eingefüllten Gasgemisches liegt, damit keine Kondensation des Gases in dem Druckgefäß erfolgt. Dies erlaubt eine manometrische Kontrolle der Befüllung und eine manometrische Bestimmung der Füllmenge.

Nach der Befüllung des gekühlten Druckbehälters wird dieser verschlossen und es folgt eine Erwärmung des Druckbehälters mit dem eingefüllten Gas. In der Regel

wird auf die spätere Gebrauchstemperatur (Umgebungstemperatur oder Raumtemperatur) erwärmt. Die Erwärmung erfolgt beispielsweise durch Entfernung der Kühlquelle (z.B. durch Entnahme des gefüllten Druckbehälters aus einem Kältebad). Die Erwärmung auf Umgebungstemperatur erfolgt also beispielsweise durch Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die Erwärmung wird alternativ auch durch aktive Beheizung bewirkt.

Der End-Fülldruck oder sekundäre Fülldruck (Gleichgewichtsdruck) stellt sich nach der Erwärmung auf die gewünschte Temperatur, in der Regel die Umgebungstemperatur, ein. Der End-Fülldruck ist durch die eingefüllte Gasmenge bestimmt.

Zur Herstellung einer Druckgasquelle werden vorteilhaft bei der Befüllung des Druckgasbehälters Gasgemische hergestellt oder eingesetzt, die mindestens eine Gaskomponente enthalten, die bei der Befülltemperatur als Gas vorliegt, und mindestens eine Gaskomponente enthalten, die bei der Befülltemperatur als Flüssigkeit vorliegt.

In Tabelle 1 werden beispielhaft geeignete Befülltemperaturen für verschiedene Gasgemische oder herzustellende Gasgemische aufgeführt.

Tabelle 1: Beispiele von Gasen und Fülltemperaturen

Gasgemisch	Befülltemperatur / °C; Kältemittel (flüssig oder fest)				
He/Ar; He/N <sub>2</sub> ; He/CO <sub>2</sub> ; He/N <sub>2</sub> O;	-253 °C; H <sub>2</sub>	-196 °C; N <sub>2</sub>	-186 °C; °C; Ar	-183 °C; °C; O <sub>2</sub>	-78 °C; CO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> /Ar; H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O;	-253 °C; H <sub>2</sub>	-196 °C; °C; N <sub>2</sub>	-186 °C; °C; Ar	-183 °C; °C; O <sub>2</sub>	-78 °C; CO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> /Ar; N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O;	-253 °C; H <sub>2</sub>	-196 °C; °C; N <sub>2</sub>	-186 °C; °C; Ar	-183 °C; °C; O <sub>2</sub>	-78 °C; CO <sub>2</sub>
Ar/He/ O <sub>2</sub> ,	-253 °C; H <sub>2</sub>	-196	-186	-183	-78 °C;



77:3:20 Vol.-%		°C; N <sub>2</sub>	°C; Ar	°C; O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> /He/ O <sub>2</sub> , 77:3:20 Vol.-%	-253 °C; H <sub>2</sub>	-196 °C; N <sub>2</sub>	-186 °C; Ar	-183 °C; O <sub>2</sub>	-78 °C; CO <sub>2</sub>

Je nachdem, wie groß die zugeführte Gasmenge ist, können so ohne größeren technischen und energetischen Aufwand sehr hohe Speicherdrücke, insbesondere auch solche über 300 bar realisiert werden.

5

**Verfahren zur Herstellung von Gasgemischen oder zur Befüllung von Druckgasbehältern mit einem Gasgemisch (Verfahren mit kalter Befüllung)**

10

**a) Manometrische Befüllung mit Gasgemisch mit Gaskomponente, die bei der Befülltemperatur als Flüssigkeit kondensiert.**

15

Besonders vorteilhaft sind Druckgasbehälter (z.B. Gasgeneratoren für Airbags) mit Gasgemischen aus mindestens einer höhersiedenden Komponente (bezogen auf die Befüllungstemperatur) und mindestens einer tiefersiedenden Komponente (bezogen auf die Befüllungstemperatur).

20

Beispiel: Helium/Argon-Gasgemisch oder Helium/Sauerstoff-Gasgemisch, Befüllung bei minus 196 °C (Flüssigstickstoffbad). Helium dient als tiefersiedende Komponente (bezogen auf die Befüllungstemperatur von minus 196 °C), Argon oder Sauerstoff dienen als höhersiedende Komponente (bezogen auf die Befüllungstemperatur von minus 196 °C). Das heißt bei Befüllung des gasförmigen Gasgemisches Helium/Argon-Gasgemisch oder Helium/Sauerstoff-Gasgemisch in den im Flüssigstickstoffbad auf minus 196 °C abgekühlten Druckgasbehälter bleibt Helium im Druckgasbehälter gasförmig, während Argon oder Sauerstoff kondensieren.

25

Das Verfahren mit der Abfüllung solcher Gasgemische ist besonders vorteilhaft für die Herstellung einer Druckgasquelle:

Wenn ein Gasgemisch aus 2 Komponenten, z.B. Argon und Helium, z.B. unter LN<sub>2</sub>-Temperatur (LN<sub>2</sub>: kälteverflüssigter Stickstoff, Flüssigstickstoff) abgefüllt wird, wird

Argon auskondensieren und sogar in den festen Zustand übergehen, während Helium gasförmig bleibt. Daraus ergibt sich das gegenüber der reinen Heliumabfüllung unter LN<sub>2</sub>-Temperatur zusätzliche Potenzial zur Druckabsenkung, das bei zunehmendem Argonanteil im Gemisch weiter ansteigt. Das heißt durch den

5 „verminderten Druck“ bei der Befüllung des Druckgasbehälters bei der Befüllungstemperatur wird bei einem gegebenen Fülldruck ein höherer Enddruck in dem Druckgasbehälter bei Raumtemperatur erhalten.

Hier eine weitere Erläuterung des Verfahrens.

10 Nach Eintauchen des Druckgasbehälters in das Kältebad wird das zu füllende Gasgemisch über ein Gasversorgungssystem aus einem Druckgasspeicher oder mittels Kompressor in den Behälter gefüllt. Das Gasgemisch, z. B. Helium/Argon nimmt hierbei schnell die Temperatur der Oberfläche des Druckgasbehälters und damit der Befüllungstemperatur (z.B. Siedetemperatur des Stickstoffs bei Einsatz

15 eines Flüssigstickstoffbades) an. Die Kompressionswärme wird dabei durch den Behälter an das Kältebad abgegeben. Es stellt sich die entsprechende Dichte ein, die natürlich wesentlich höher ist als bei Raumtemperatur.

Der Fülldruck wird dabei hauptsächlich durch die tiefersiedende Komponente bestimmt, da die höhersiedende sich verflüssigt oder sogar fest wird, wobei ihr

20 Partialdruck gegen „0“ geht.

Das Helium nimmt in diesem Beispiel sozusagen die Rolle eines „Leitgases“ an, weil sein Partialdruck die bestimmende Größe ist.

Die erforderliche Füllmasse lässt sich so für die Siedetemperatur einfach über den Fülldruck des „Leitgases“ exakt und reproduzierbar einstellen (manometrisch

25 kontrollierte Befüllung). Die Bestimmung der Füllmenge in dem Druckgasbehälter erfolgt also über den Fülldruck der nicht kondensierenden, gasförmigen

Gaskomponente. Der Fehler bei der manometrischen Füllmengenbestimmung durch kondensierende Gaskomponenten im Druckgasbehälter kann z.B. empirisch bestimmt und dann korrigiert werden.

30 Anschließend wird der Behälter mit geeigneten Mitteln unter Druck verschlossen.

**b) Manometrische Befüllung mit Gasgemisch mit einer Gaskomponente, die bei der Befülltemperatur als Feststoff kondensiert.**

Ausführung des Verfahrens wie unter a).

- 5 **Beispiel: Helium/Kohlendioxid-Gasgemisch, Befüllung bei minus 196 °C (Flüssigstickstoffbad).**

**c) Nacheinander erfolgende manometrische Befüllung mit Gaskomponenten, die bei der Befülltemperatur als Gas vorliegen.**

10

Die Gasgemische werden manometrisch in den kalten Behälter hergestellt/ eingefüllt durch Schrittweise manometrische Dosierung der gewünschten Partialdrucke der Gaskomponenten.

15

Die Herstellung von Gasgemischen mittels eines manometrischen Füllverfahrens ist in der DE 197 04 868 C1 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Das Verfahren mit der Befüllung eines gekühlten Druckbehälters läßt sich analog durchführen.

20

Beispiel:

1. Helium/Argon-Gasgemisch, Befüllung bei minus 78 °C (Trockeneiskühlung);  
2. Helium/Stickstoff-Gasgemisch, Befüllung bei minus 183 °C (Argon-Kältebad).

**d) Volumetrische Befüllung mit Gasgemisch, das bei der Befülltemperatur als Flüssigkeit vorliegt.**

25

Das flüssige Gasgemisch wird in den Druckgasbehälter als Flüssigkeit dosiert, wobei die Menge z.B. in einer auf die Befülltemperatur oder darunter abgekühlten Dosierbehälter mit bekanntem Volumen oder eine durch Ventile verschließbare „Meßstrecke“, z.B. einen in die Füllleitung angeordneten Durchflußbehälter, abgefüllt wird. Die volumetrische Bestimmung der Flüssigkeitsmenge erfolgt vorteilhaft mit

30 genügend präzisen Durchflußmeßeinrichtungen (z.B. Durchflußsensor).

**e) Nacheinander erfolgende volumetrische Befüllung mit Gaskomponenten, die bei der Befülltemperatur als Flüssigkeit vorliegen.**

- 5 Die Gaskomponenten des Gasgemisches werden einzeln nacheinander in den Druckgasbehälter als Flüssigkeit dosiert, wobei die Mengen z.B. in einer auf die Befülltemperatur oder darunter abgekühlten Dosierbehälter mit bekanntem Volumen oder eine durch Ventile verschließbare „Meßstrecke“, z.B. einen in die Füllleitung angeordneten Durchflußbehälter, abgefüllt werden. Die volumetrische Bestimmung  
10 der Flüssigkeitsmenge erfolgt vorteilhaft mit genügend präzisen Durchflußmeßeinrichtungen (z.B. Durchflußsensor).

Beispiel: Sauerstoff/Argon-Gasgemisch, Befüllung bei minus 196 °C  
(Flüssigstickstoffbad).

15

**f) Abfüllung eines Gasgemisches über vorgelagerten Messgasbehälter**

- In einen vorgeschalteten Behälter mit exakt definiertem Volumen wird bei definierter  
20 Temperatur, bevorzugt Umgebungstemp, das vorgefertigte gasförmige Gasgemisch bei niedrigem Druck (40 bis 200 Bar) eingefüllt.

Als Gasquelle kann ein Mitteldruckspeicher, Bündel etc dienen oder eine aus den Einzelgaskomponenten volumetrisch hergestelltes Gemisch, das über einen Kompressor verdichtet wird.

- 25 Der Messbehälter ist über geeignete Konfiguration Ventile(Pneumatik Ventile zur Automatisierung) an den in die tiefsiedende Flüssigkeit eingetauchten Behälter über eine lösbare Verbindung angeschlossen.

Das Volumen des zu füllenden Druckgasbehälters ist um den Faktor F kleiner als der Gasmeßbehälter.

- 30 Nach dem oben beschriebenen Prinzip, wird durch Druckausgleich und durch die kalte Oberfläche des Behälters das Gasgemisch bei der definierten Siedetemperatur eingefüllt. Die komplette, zuvor aus den Zustandsgrößen bestimmte Gasmenge des Messgasbehälters wird anschließend bei wesentlich höherer Dichte eingefüllt.



Anschließend wird der Behälter aus dem Kältebad entnommen und erwärmt. Es stellt sich ebenfalls eine entsprechende Druckerhöhung um den Faktor X ein. Auf diese Weise lassen sich Gasgemische mit höheren Siedetemperaturen als der Befülltemperatur exakt und definiert bei niedrigen Drucken einfüllen.

5 Die Vorteile von oben gelten entsprechend. Die Mengenbestimmung erfolgt über den Messgasbehälter.

Die Herstellung von Gasgemischen mittels eines Meßgasbehälters ist in der DE 197 44 559 C2 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Das Verfahren mit  
10 der Befüllung eines gekühlten Druckbehälters läßt sich analog durchführen.

#### Die Vorteile der Verfahren mit kalter Befüllung:

- Die Befüllung kann mit wesentlich niedrigeren Arbeitsdrucken erfolgen.
- 15 • Keine Höchstdruckkompressoren erforderlich, Standardkomponenten sind einsetzbar.
  - Entsprechend wirtschaftlicher, geringere Wartungs- und Betriebskosten
- Reproduzierbar und exakt.
- 20 • Geringer Ausschuss.
- Hoher Wirkungsgrad z.B. bei Helium, geringe Verluste
  - Entsprechend wirtschaftlicher
- Weniger aufwendige Qualitätssicherung, sogar kompletter Wegfall möglich.
- Der Prozess ist schnell und in hohem Maß automatisierbar.

25 Die Erfindung, Verfahren mit kalter Befüllung, wird am vereinfachten Beispiel der Abfüllung eines einkomponentigen Gases anhand der Zeichnung erläutert.

Fig. 1 zeigt ein stark vereinfachtes Schema einer Füllereinrichtung für Druckgefäße.  
30 Fig. 2 zeigt schematisch und als Beispiel die verschiedenen Stufen eines Füllprozesses für Druckgefäße.

Die Füllereinrichtung in Fig. 1 weist ein zu befüllendes Druckgefäß 1, eine Druckgasquelle 2, z.B. eine Druckgasflasche (Fülldruck z.B. 300 bar) mit Helium



oder Wasserstoff mit Absperrventil und Druckminderer, eine Gasverbindungsleitung 3 und ein Kältebad 4 mit einem tiefkalt verflüssigten Gas wie Flüssigstickstoff als Kältemittel auf. Das Druckgefäß 1 ist z.B. Teil eines Gasgenerators eines Airbag-Systems oder eine Gaspatrone.

5 Nach Eintauchen des Druckgefäßes 1 in das Kältebad 4 wird das zu füllende Gas aus der Druckgasquelle 2 in das Druckgefäß 1 durch Einstellung eines gewünschten Druckes (z.B. 90 bar absolut; eingestellt am Druckminderer der Druckgasflasche) gefüllt. Das Gas, z. B. Helium oder Wasserstoff, nehmen hierbei schnell die

10 Temperatur der Oberfläche und damit der Siedetemperatur des Kältemittels an. Das Gas wird im Druckgefäß 1 auf die Temperatur des Kältebades abgekühlt. Die Siedetemperatur des Gases liegt unter der Temperatur des Kältebades, so dass keine Kondensation des Gases im Druckgefäß 1 eintritt. Es stellt sich eine der Temperatur entsprechende Dichte ein, die wesentlich höher ist als bei

15 Raumtemperatur. Die erforderliche Füllmasse des Gases lässt sich bei der konstanten Temperatur des Kältebades einfach über den Fülldruck exakt und reproduzierbar einstellen. Anschließend wird das Druckgefäß 1 mit geeigneten Mitteln unter Druck verschlossen. Der Verschluß des Druckgefäßes 1 erfolgt z.B. am Füllrohr (Gaszuleitung 3), das direkt nach dem Temperatursausgleich bei der

20 Fülltemperatur zugequetscht und/oder zugeschweißt wird. Anschließend wird der Behälter aus dem Kältebad entnommen und erwärmt.

Man erzeugt über die Temperaturerhöhung (Erwärmung) eine Druckerhöhung (bei Helium ca. 3,7-fach, bei  $H_2$  ca. 5-fach für einen Temperaturanstieg von 77 auf 288 K). Es lassen sich z.B. Fülldrücke von 700 bar oder 1000 bar (bei Raumtemperatur)

25 erzeugen.

In Fig. 2 werden Schritte bei der Gasbefüllung von Druckgefäßen 1 dargestellt. Das Druckgefäß wird während der Befüllung mit der Druckgasquelle 2 (nicht gezeigt) verbunden. Die Verbindung erfolgt über einen Anschluß der Füllleitung am

30 Absperrventil 5.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Befüllen eines Druckgasbehälters, insbesondere eines Druckgasbehälters in einem Airbag-System, mit einem Gasgemisch oder zur Herstellung eines Gasgemisches in einem Druckgasbehälter, wobei ein Gasgemisch als Gas oder kälteverflüssigtes Gas oder mindestens eine Gaskomponente des Gasgemisches als Gas oder kälteverflüssigtes Gas in einen gekühlten Druckgasbehälter eingebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Druck in dem befüllten und verschlossenen Druckgasbehälter durch Erwärmung erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Erwärmung durch aktive Beheizung oder durch Temperatenausgleich auf Raumtemperatur, Umgebungstemperatur oder eine Temperatur oberhalb von 0 °C erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Druckgasbehälter von außen mit einem tiefkalt verflüssigten Gas oder einem tiefkalt verflüssigten Gasgemisch gekühlt wird oder die Kühlung des Druckbehälters mittels eines Kältebades, eines Kühlblocks, eines kalten Gases, kalten Feststoffteilchen oder einer thermostatisierbaren Kühleinrichtung erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Befüllung des Druckgasbehälters bei einer Kälte von mindestens minus 50 °C oder weniger erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Befüllung des Druckgasbehälters bei konstanter oder im wesentlichen konstanter Temperatur erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Befüllung des Druckgasbehälters mit kälteverflüssigtem Gas oder einem kälteverflüssigten Gasgemisch die Bestimmung und Kontrolle der Füllmenge gravimetrisch oder volumetrisch erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestimmung und Kontrolle der Füllmenge des gasförmigen Gases oder Gasgemisches bei der Befüllung manometrisch erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Meßgasbehälter eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbringen von tiefkalt verflüssigtem Gas oder tiefkalt verflüssigtem Gasgemisch in den Druckgasbehälter durch Kondensation eines Gases in dem gekühlten Druckgasbehälter erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Druckgasbehälter mit einem gasförmigen Gas oder Gasgemisch befüllt wird durch Befüllung mit mindestens einem vorgefertigten gasförmigen Gasgemisch oder durch aufeinander folgende Befüllung mit eines gasförmigen Gases oder durch aufeinander folgende Befüllung mit mindestens einem gasförmigen Gas und mindestens einem gasförmigen Gasgemisch.

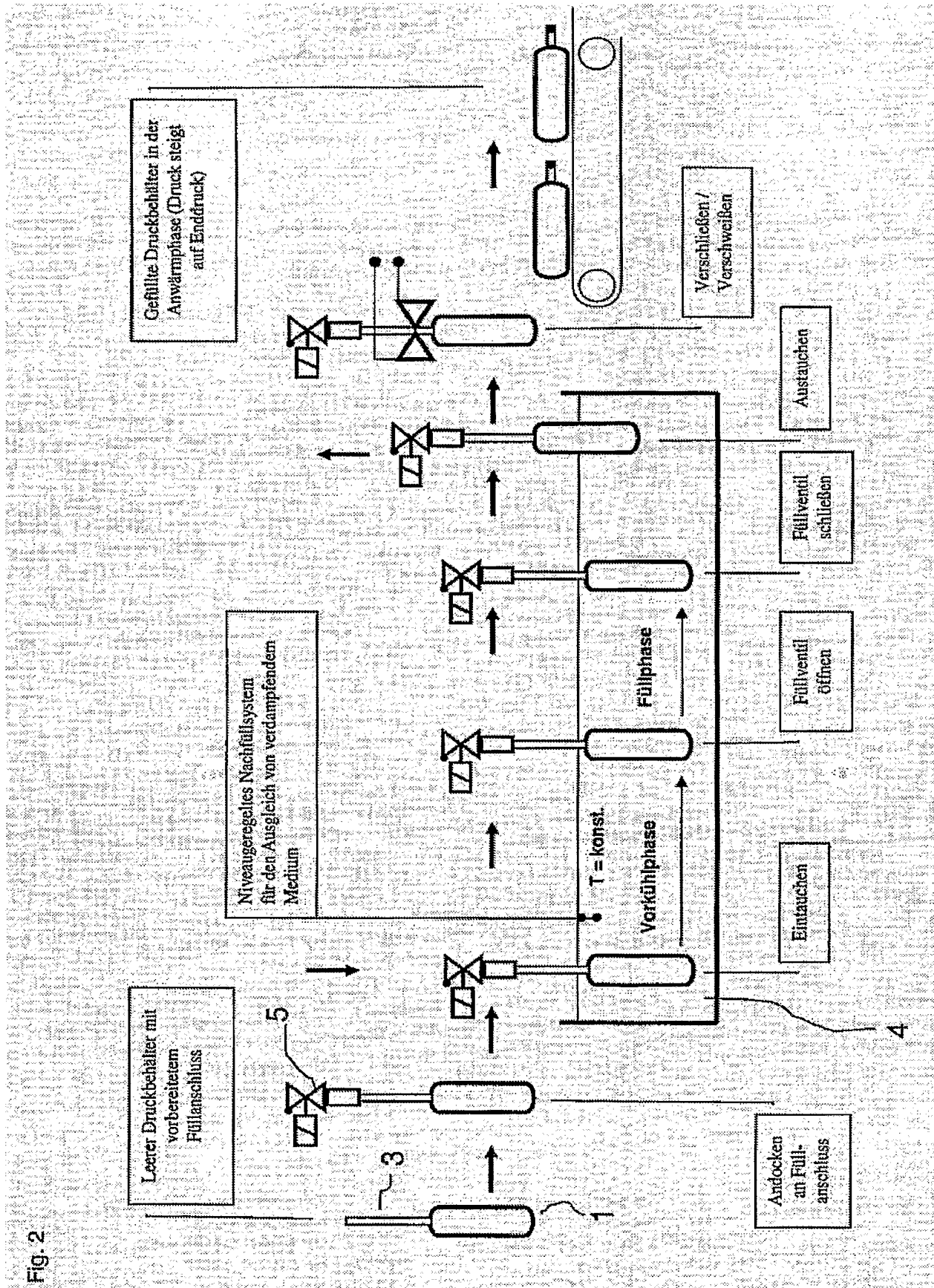
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Befüllung des Druckgasbehälters mit einem Gas oder Gasgemisch unter Druck erfolgt.

13. Verwendung eines gekühlten oder kälteverflüssigten Gases oder Gasgemisches zur Herstellung eines Gasgemisches in einem Druckgasbehälter oder zur Druckbefüllung eines Druckgasbehälters mit einem Gasgemisch.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Druckgasbehälter ein Druckgefäß in einem Airbag-System ist.









# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/053405

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 F17C5/04 F17C5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 F17C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 17 324 A1 (MESSER GRIESHEIM GMBH) 21 October 1999 (1999-10-21) column 3, line 63 - column 4, line 22 -----	1-7, 11-13
X	DE 101 07 895 A1 (MESSER GRIESHEIM GMBH) 5 September 2002 (2002-09-05) paragraphs '0005!', '0029!; figure 1 -----	1-6, 8, 10-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 212 (M-710), 17 June 1988 (1988-06-17) & JP 63 013999 A (NICHIGOU ASECHIREN KK), 21 January 1988 (1988-01-21) abstract ----- -/--	1-4, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2005

Date of mailing of the international search report

26/04/2005

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cipriano, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/053405

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 101 637 A (DAILY ET AL) 7 April 1992 (1992-04-07) column 7, line 38 - column 9, line 22; figure 2 -----	1-4,13
A	GB 1 450 166 A (AGA AB) 22 September 1976 (1976-09-22) page 1, line 47 - line 84; figure 4 page 2, line 60 - line 104 -----	1-4,13
A	US 5 837 027 A (OLANDER ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) the whole document -----	1,13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/053405

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19817324	A1	21-10-1999	AT 258665 T DE 59908427 D1 DK 1076794 T3 WO 9954656 A2 EP 1076794 A2 PT 1076794 T	15-02-2004 04-03-2004 24-05-2004 28-10-1999 21-02-2001 30-06-2004
DE 10107895	A1	05-09-2002	CN 1503886 A WO 02066884 A1 EP 1364152 A1	09-06-2004 29-08-2002 26-11-2003
JP 63013999	A	21-01-1988	NONE	
US 5101637	A	07-04-1992	NONE	
GB 1450166	A	22-09-1976	SE 370272 B AR 198875 A1 BE 805049 A1 DE 2347000 A1 FR 2200473 A1 JP 49086909 A NL 7313054 A	07-10-1974 24-07-1974 16-01-1974 11-04-1974 19-04-1974 20-08-1974 26-03-1974
US 5837027	A	17-11-1998	AU 7584198 A EP 1017474 A1 JP 2002511915 T WO 9852678 A1	11-12-1998 12-07-2000 16-04-2002 26-11-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/053405

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 F17C5/04 F17C5/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 F17C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 17 324 A1 (MESSER GRIESHEIM GMBH) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Spalte 3, Zeile 63 - Spalte 4, Zeile 22	1-7, 11-13
X	DE 101 07 895 A1 (MESSER GRIESHEIM GMBH) 5. September 2002 (2002-09-05) Absätze '0005!, '0029!; Abbildung 1	1-6,8, 10-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 012, Nr. 212 (M-710), 17. Juni 1988 (1988-06-17) & JP 63 013999 A (NICHIGOU ASECHIREN KK), 21. Januar 1988 (1988-01-21) Zusammenfassung	1-4,13
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cipriano, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053405

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 101 637 A (DAILY ET AL) 7. April 1992 (1992-04-07) Spalte 7, Zeile 38 - Spalte 9, Zeile 22; Abbildung 2 -----	1-4,13
A	GB 1 450 166 A (AGA AB) 22. September 1976 (1976-09-22) Seite 1, Zeile 47 - Zeile 84; Abbildung 4 Seite 2, Zeile 60 - Zeile 104 -----	1-4,13
A	US 5 837 027 A (OLANDER ET AL) 17. November 1998 (1998-11-17) das ganze Dokument -----	1,13



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053405

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19817324	A1	21-10-1999	AT	258665 T	15-02-2004
			DE	59908427 D1	04-03-2004
			DK	1076794 T3	24-05-2004
			WO	9954656 A2	28-10-1999
			EP	1076794 A2	21-02-2001
			PT	1076794 T	30-06-2004
DE 10107895	A1	05-09-2002	CN	1503886 A	09-06-2004
			WO	02066884 A1	29-08-2002
			EP	1364152 A1	26-11-2003
JP 63013999	A	21-01-1988	KEINE		
US 5101637	A	07-04-1992	KEINE		
GB 1450166	A	22-09-1976	SE	370272 B	07-10-1974
			AR	198875 A1	24-07-1974
			BE	805049 A1	16-01-1974
			DE	2347000 A1	11-04-1974
			FR	2200473 A1	19-04-1974
			JP	49086909 A	20-08-1974
			NL	7313054 A	26-03-1974
US 5837027	A	17-11-1998	AU	7584198 A	11-12-1998
			EP	1017474 A1	12-07-2000
			JP	2002511915 T	16-04-2002
			WO	9852678 A1	26-11-1998